



# Agilent 6120 シングル四重極 LC/MS と MassWorks 組成式推定ソフトウェアを用いたポリマー中の添加剤分析



## <要旨>

Agilent 6120 シングル四重極 LC/MS を用いてポリプロピレン (PP) フィルム中の添加剤分析を行いました。そして MassWorks 組成式推定ソフトウェアを用いて、得られたマススペクトル情報から添加剤成分の組成式推定を行いました。最後に得られた組成式についてデータベース検索を行い、PP フィルム中に含まれる添加剤の存在を確認することができました。

**Key Words:** シングル四重極 LC/MS、MassWorks ソフトウェア、組成式推定、インジェクタープログラム

\*\*\*\*\*

## 1. はじめに

プラスチックなど高分子材料は、日常生活に欠かすことができないものになっています。高分子材料には酸化防止剤、紫外線吸収剤などの高分子添加剤が微量含まれており、これらの品質への影響を把握することは非常に重要です。高速液体クロマトグラフィ (HPLC) は、これら添加剤の定性・定量分析に有効な分析手法ですが、HPLCで最も一般的で汎用される UV検出器を用いた場合には、未知成分の同定は困難です。

シングル四重極 LC/MS は、極めて簡便な操作で使用することができ、UV 検出器等を使用した HPLC と比較すると、目的成分の分子量関連情報の取得が可能のため、定性能力を補うことが可能です。しかしながら、通常の使用方法では精密質量を測定することはできませんので、未知成分の同定能力がやや乏しいのが難点です。

今回は Agilent 6120 シングル四重極 LC/MS を使用して、市販ポリマー中の添加剤の分析を検討しました。さらにデータ解析に MassWorks ソフトウェアを用いることによって、シングル四重極型質量分析計で取得したデータを精密質量スペクトルに変換し、観察されたイオンの組成式推定を行った結果を紹介します。

## 2. 実験条件

市販のポリプロピレンフィルム (PP) 約 1.5 g を計量し、それをテトラヒドロフラン 30 ml に浸漬し、一昼夜放置しました。その後、その溶液を LC/MS 分析にそのまま供しました。LC/MS 分析条件を Table 1 に示しました。

Table 1 LC/MS 分析条件

<b>LC</b> 装置: Agilent 1260 Infinity LC システム 移動相: (A) 10mM 酢酸アンモニウム水溶液 (B) MeOH/THF (8/2)混合溶液 グラジエント条件: 35%B -(15min)- 95%B -(25min)- 95%B カラム: ZORBAX Eclipse Plus C18 (内径 2.1 mm, 長さ 150 mm, 粒子径 3.5 $\mu$ m, P/N 959763-902) 試料注入量: 2 $\mu$ L カラム温度: 40°C UV: 235 nm MassWorks補正用物質: エリスロマイシン (100 mg/L溶液) を分析開始から34分後にインジェクタープログラムで注入
<b>MS</b> 装置: Agilent 6120 シングル四重極LC/MS システム イオン化: ESI 極性: Positive スキャン範囲: m/z=200-800 フラグメント電圧: 130V



### 3. 結果

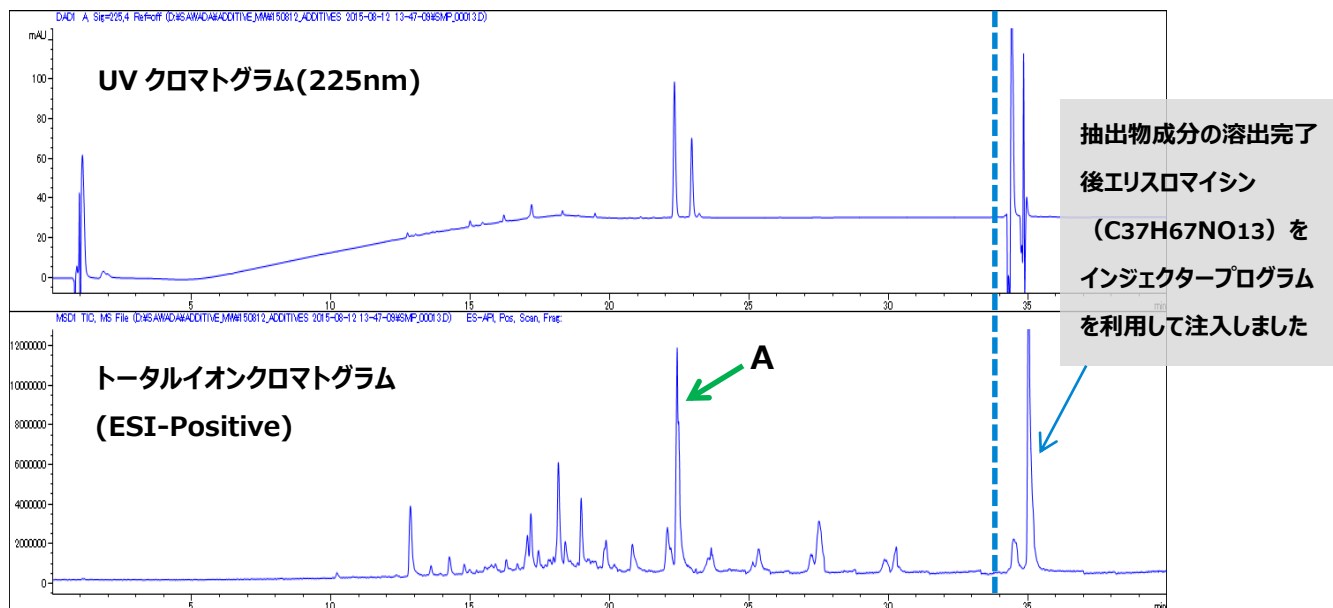


Fig.1 PPフィルムのUVクロマトグラムおよびTIC

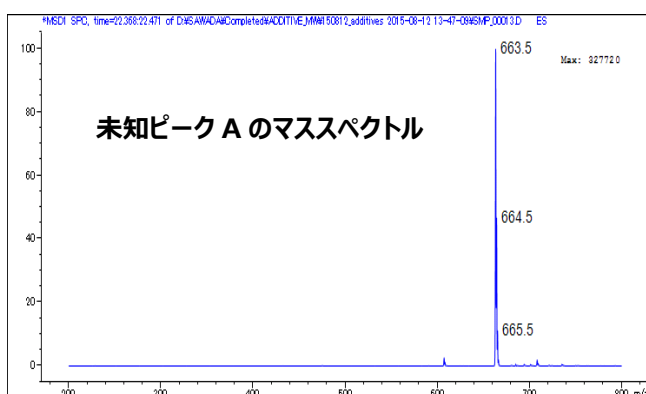


Fig.2 未知ピーク A のマススペクトル

Fig.1 に PP フィルムの THF 抽出液を分析した際の UV クロマトグラムを上段に示し、ESI ポジティブモードで測定した際のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を下段に示しました。Fig.2 には、検討した分析条件下で 22.5 分付近に溶出した未知ピーク A のマススペクトルを示します。

得られたスペクトル情報は、MassWorks ソフトウェアを用いて、シングル四重極 LC/MS システムで測定したデータを精密質量データに変換することにより、未知ピークの組成式推定が可能になります。さらに正確な組成式推定を行うためには、既知物質でのキャリブレーションが必要になります。ここでは Agilent 1260 Infinity LC のオートサンプラに標準搭載のインジェクタープログラム機能を利用しました。

PP フィルムの THF 抽出液を分析し、抽出成分が全て溶出した後 (Fig.1 の 34 分以降) に、インジェクタープログラムで未知ピーク A の  $m/z$  値と近接する  $m/z$  値を持つエリスロマイシン (C<sub>37</sub>H<sub>67</sub>NO<sub>13</sub>) をキャリブレーション用物質として注入し、ほとんど保持しない条件下で溶出させ、抽出物分析と同一データ内にキャリブレーション用物質の情報を内包させることが可能となりました。

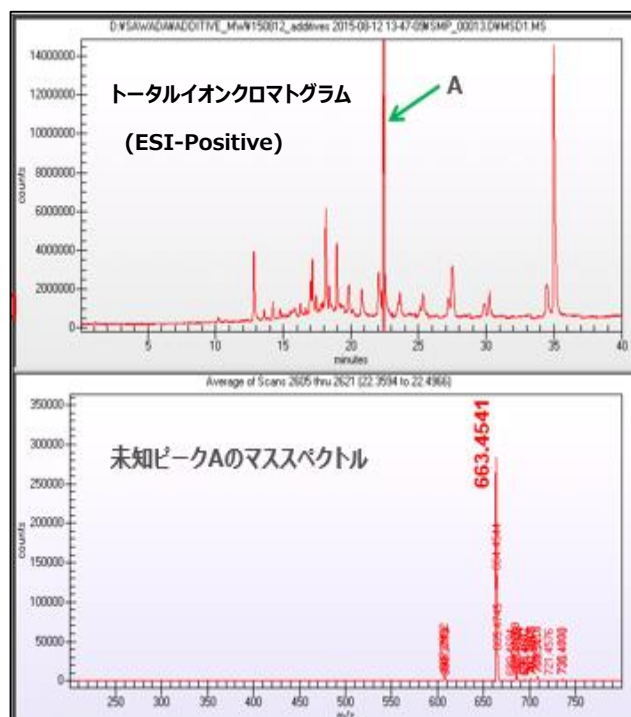


Fig.3 MassWorks ソフトウェアで得られた PP フィルムの TIC および未知ピーク A のマススペクトル

Fig.3には MassWorks ソフトウェア上での PP フィルム抽出液の TIC を上段に、下段には未知ピーク A の  $m/z$  値を精密質量に変換したマススペクトルを示しました。これにより、未知ピーク A は  $m/z=663.4541$  と確認されました。この精密質量および同位体強度比から組成式推定を行ったところ、 $C_{42}H_{64}O_{4}P$  (プロトン付加体として) が最も可能性の高い組成式として推定されました (Fig.4)。

CLIPS Results						
	Formula	Mono Isotope	Mass Error (mDa)	Mass Error (PPM)	Spectral Accuracy	RMSE
1	H64C42O4P	663.4537	0.4265	0.6429	99.4967	714
2	H65C42O2P2	663.4454	8.0692	13.0688	99.4688	754
3	H63C42O6	663.4619	-7.8162	-11.7810	99.4470	785
4	H66C42P3	663.4372	16.9119	25.4907	99.3752	887
5	H69C43O2P2	663.4818	-27.7163	-41.7757	99.3377	940
6	H59C41O7	663.4255	28.5893	43.0615	98.8667	1,608
7	H71C39P4	663.4501	4.0253	6.0671	97.8834	3,004
8	H70C39O2P3	663.4583	-4.2174	-6.3568	97.8603	3,036
9	H69C39O4P2	663.4666	-12.4601	-18.7807	97.8193	3,095
10	H68C39O6P	663.4748	-20.7028	-31.2046	97.7607	3,178
11	H67C39O8	663.4830	-28.9455	-43.6286	97.6856	3,284
12	H65C38O5P2	663.4302	23.9254	36.0618	97.1599	4,030
13	H64C38O7P	663.4384	15.6827	23.6379	97.0929	4,128
14	H63C38O9	663.4467	7.4400	11.2140	97.0132	4,239
15	H76C36P5	663.4630	-8.8614	-13.3565	96.1301	5,492
16	H75C36O2P4	663.4712	-17.1041	-25.7804	96.0844	5,557
17	H74C36O4P3	663.4794	-25.3468	-38.2043	96.0292	5,635
18	H72C35O5P5	663.4266	27.5241	41.4861	95.4879	6,403
19	H71C35O3P4	663.4348	19.2814	29.0621	95.4331	6,481
20	H70C35O5P3	663.4431	11.0387	16.6382	95.3703	6,570

Fig.4 MassWorks ソフトウェアでの  $m/z=663.4541$  の組成式推定結果

このようにシングル四重極 LC/MS と組成式推定が可能な MassWorks ソフトウェアを組み合わせることにより、PP フィルム中に含まれる未知物質の組成式推定が可能になりました。

ここで得られた結果は、様々な Public Database で構造を検索することが可能です。ここでは今回の分析で得られた組成式を、化学データベースの ChemSpider で検索した結果の一例を Fig.5 に示しました。検索結果の一つとして、ポリマー添加剤の 1 種である Irgafos 168 の酸化型がヒットしました。

Fig.5  $C_{42}H_{63}O_{4}P$  の ChemSpider での検索結果例

#### 4. まとめ

Agilent 6120 シングル四重極 LC/MS を用いて、ポリマーフィルム中の添加剤の分析を検討しました。また、得られたデータは、四重極型質量分析計で取得した MS データを精密質量スペクトルに変換可能な MassWorks ソフトウェアを用いることによって、従来のシングル四重極型質量分析計のデータ解析では不可能であった未知成分の組成式推定を行うことが可能となりました。得られた組成式についてデータベース検索を行い、ポリマー中の添加剤を推定することができました。今回検討したシステムが、汎用性の高いシングル四重極 LC/MS を使用した未知成分の組成式推定に適用可能なことが明らかとなりました。

MassWorks は米国 Cerno Bioscience 社特許の MS Integrity 技術を用いた質量スペクトルキャリブレーション用の多機能ソフトウェアです。MassWorks ご購入の際は、弊社販売代理店にご相談ください。

#### 【LC-MS-201701SW-002】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1  
www.agilent.com/chem/jp